

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年9月23日 (23.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/081071 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 299/06, H01B 1/20, H01M 8/02 (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002843
- (22) 国際出願日: 2004年3月5日 (05.03.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-63192 2003年3月10日 (10.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安村 隆志 (YASUMURA, Takashi) [JP/JP]; 〒594-0013 大阪府和泉市鶴山台3-10-99-107 Osaka (JP). 加藤 哉也 (KATO, Toshiya) [JP/JP]; 〒591-8031 大阪府堺市百舌鳥梅北町3-114-3-602 Osaka (JP). 濱田 健一 (HAMADA, Kenichi) [JP/JP]; 〒595-0037 大阪府泉大津市虫取町1-18-32-101 Osaka (JP). 原田 哲哉 (HARADA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒594-0041 大阪府和泉市いぶき野3-5-502 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CONDUCTIVE RESIN COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND FUEL CELL SEPARATORS

(54) 発明の名称: 導電性樹脂組成物、その製造方法及び燃料電池用セパレータ

(57) Abstract: A conductive resin composition which does not suffer from molding faults such as separation of resin and electrically conducting filler and occurrence of voids or warpage and is excellent in mold-filling properties and capable of giving fuel cell separators having the above excellent characteristics and other various electrical and electronic components. The composition comprises (A) an electrically conducting filler, (B) a urethane-modified epoxy (meth)acrylate obtained by reacting (b-1) an epoxy (meth)acrylate obtained by addition reaction of an epoxy resin having an aromatic cyclic structural unit and/or an alicyclic structural unit with (meth)acrylic acid with (b-2) polyisocyanate, (C) a (meth)acrylate having a number-average molecular weight of 500 to 10,000 which comprises 20 to 80 wt% of aromatic cyclic structural units and/or alicyclic structural units and is free from active hydrogen, and (D) one or more other ethylenically unsaturated monomers copolymerizable with the components (B) and (C).

(57) 要約: 本発明の目的は、成形時における樹脂成分と導電性充填剤との分離やボイド、反りの発生といった成形性に関する問題もなく、かつ成形金型への樹脂充填性に優れ、さらに前記優れた特性を備えた燃料電池用セパレータをはじめ、各種電気・電子部材等を得ることが可能な導電性樹脂組成物を提供することにある。この目的を達成するために、導電性充填剤(A)と;芳香族環式構造単位及び/又は脂肪族環式構造単位を有するエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を付加反応させてなるエポキシ(メタ)アクリレート(b-1)とポリイソシアネート(b-2)とを反応させて得られるウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)と;芳香族環式構造単位及び/又は脂肪族環式構造単位を20~80重量%有し、活性水素原子を有さない、数平均分子量が500~10,000の(メタ)アクリレート(C)と;前記ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)及び前記(メタ)アクリレート(C)と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体(D)とを含有してなる、導電性樹脂組成物を提供する。

明 細 書

導電性樹脂組成物、その製造方法及び燃料電池用セパレータ

技術分野

本発明は、各種の電気・電子部材、工業部材、燃料電池用セパレータ等の電池部材等として有用な導電性樹脂組成物、その製造方法及び該導電性樹脂組成物を成形して得られる燃料電池用セパレータに関するものである。

本願は、2003年3月10日に出願された特願2003-63192号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

導電性樹脂組成物の成形品は、従来の金属加工品等に代わる材料として近年期待されている。特に電気分野で、成形性、耐腐食性に優れ、しかも安価な材料として注目されている。電気分野の材料としては、例えば燃料電池用等のセパレータ材、各種電池用部材に使用される高い導電性を有する樹脂組成物が挙げられる。

燃料電池は、構成の一部として使用する電解質、燃料及び酸化剤などの種類により種々の型があり、中でも、電解質として固体高分子電解質膜、燃料として水素ガス、酸化剤として空気を用いる固体高分子型燃料電池や、燃料電池内部で直接メタノールから水素を取り出し燃料とするメタノール直接型燃料電池がある。そしてこれらの燃料電池は、発電時の作動温度が200℃以下の比較的低温で効率的発電が可能である。

これらの燃料電池の構成部材の一つであるセパレータには、燃料と酸化剤ガスとを分離した状態で安定的に電極に供給するためのガス不透過性、及び発電効率を高めるための導電性が要求され、さらに作動環境下での耐食性、耐加水分解性などの耐久性等が要求される。加えてセパレータを製造する際には、生産性に優れ、成形性が良いことが必要である。

このような燃料電池用セパレータの材料としては、例えば炭素系充填剤と熱硬化性樹脂とから得られる成形材料、成形品の利用が検討されている。

この熱硬化性樹脂として、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、及びラジカル重合性樹脂等の使用が提案されている。

これらの中でも成形時の生産性の点からは、ラジカル重合性樹脂が優れており、かかる樹脂を用いた各種の技術が提案されている。特開 2001-151833 号公報は、例えばビニルエステル樹脂と炭素系充填材とを含む硬化性組成物を提案している。また特開 2002-164063 号公報は、ビニルエステル樹脂等のラジカル重合性樹脂と炭素系充填材とを含む樹脂組成物を提案している。

しかしこれらの技術では、得られるセパレータの機械的強度や導電性等の初期性能は良好であるが、耐食性、特に耐加水分解性などの耐久性が低下する傾向がある。すなわち当該文献に開示されている技術で使用されているビニルエステル樹脂であるエポキシ（メタ）アクリレートは、一般に構造上分子内に水酸基を多く有するため、該樹脂を用いた成形品は、吸水率が高く、吸水に伴い強度が低下する。さらに浸入した水により樹脂の加水分解が進行し、成形品の強度がより低下するので、かかるエポキシ（メタ）アクリレートを燃料電池用セパレータの用途に用いるには実用上支障がある。

また上記特開 2002-164063 号公報は、前記ビニルエステル樹脂を成形時に増粘させる方法として、エポキシ基とカルボキシル基との反応により生じたヒドロキシ基に無水多価カルボン酸を付加させてカルボキシル基を生成させ、マグネシウム、カルシウム等の金属の酸化物を増粘剤として用いて増粘させる手法が開示されている。しかしながら、この手法では金属が溶出することにより耐水性が劣化したり、燃料電池特性に悪影響を及ぼす等の問題が生じ、実用化は困難である。

また米国特許第 6251308 号明細書は、ビニルエステル樹脂等、炭素系充填剤及びポリイソシアネートを含む硬化性樹脂組成物を提案している。この樹脂組成物は、得られるセパレータの機械的強度や導電性等が良好であるのに加え、前記した耐加水分解性などの耐久性はある程度改善されているが、不飽和ポリエステルなど使用する樹脂組成等の条件によっては樹脂の吸水及び加水分解による成形品の機械的強度低下などをおこすこともあり、いまなお耐久性とりわけ耐加水分解性に改善の余地を残すものである。

さらに、当該樹脂組成物の成形性の制御は必ずしも容易なものではなく、当該文献に開示されている成形手法である圧縮成形法により燃料電池用セパレータなどの複雑な形状を有する成形品を得ようとした場合には、成形材料である当該樹脂組成物が成形金型の複雑な形状を有する細部にまで十分に充填されなかったり、あるいは得られた成形品に反りが発生するといった不具合が生じることもあり、成形性においても常に安定した品質のものが得られるというわけではなかった。

以上のべたように、生産性、複雑な形状を有する成形金型への充填性などの成形性、得られる成形品の機械的強度、導電性、ガス不透過性、耐食性、さらには耐加水分解性などの耐久性といった性能を高度なレベルですべて具備する導電性樹脂組成物は、未だ完成されてないのが現状である。

本発明の目的は、寸法精度、導電性、耐熱性、機械的強度、さらには特に耐加水分解性などの耐久性にも優れる燃料電池用セパレータを提供することにある。

また本発明の他の目的は、成形時における樹脂成分と導電性充填剤との分離やボイド、反りの発生といった成形性に関する問題もなく、かつ成形金型への樹脂充填性に優れ、さらに前記優れた特性を備えた燃料電池用セパレータをはじめ、各種電気・電子部材等を得ることが可能な導電性樹脂組成物を提供することにある。

さらに本発明の他の目的は、前記導電性樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、まずエポキシ（メタ）アクリレートが有する水酸基にポリイソシアネートを反応させて、前記エポキシ（メタ）アクリレートをウレタン変性することにより、吸水や加水分解による機械的強度の低下が大幅に改善され、当該ウレタン変性エポキシ（メタ）アクリレートと導電性充填剤とを主成分とする樹脂組成物から得られる成形品の耐久性を向上させることができることを見出した。

なお、エポキシ（メタ）アクリレートは、産業界においてはビニルエステル樹脂ともいわれており、両者を同義語として扱われている場合も多い。

本発明のような炭素材料などの導電性充填剤を多量に含有するラジカル重合性

樹脂組成物を用いて、燃料電池用セパレータなどの高度な寸法精度が要求される成形品を得るための一つの成形手法としては、上記米国特許第6 2 5 1 3 0 8号明細書に開示されている圧縮成形法が有効である。この成形手法により樹脂組成物を成形する場合には、良好な成形性を確保するためには樹脂組成物のある程度高粘度の状態、あるいは固体状態にする必要がある。そうしなければ、圧縮成形時に、樹脂組成物に含有されている樹脂成分と導電性充填剤とが分離したり、ほぼ均一状態で樹脂組成物中に存在する導電性充填剤が不均一に分布されるという不具合が生じるからである。また、樹脂組成物の成形時に高粘度でなければ、得られる成形品にボイド（空隙）が発生しやすい。

前記したように、エポキシ（メタ）アクリレートが有する水酸基にポリイソシアネートを反応させて、前記エポキシ（メタ）アクリレートをウレタン変性することにより、前記耐久性の向上効果に加えて、樹脂組成物を増粘させ、さらには常温で流動性を有さない状態にさせて、前記成形時の不具合の発生を回避し良好な成形性を確保できる効果も得られることを確認した。

しかしながら、前記樹脂成分と導電性充填剤との分離やボイドの発生を抑制できる程度にまで樹脂組成物を増粘させた場合、成形金型の複雑な形状を有する細部にまで十分に樹脂組成物が充填されなかったり、あるいは得られた成形品に反りが発生するといった不具合が生じてしまうという別の成形性の問題に直面した。

一方、本発明では、成形品の耐熱性、機械的強度等を向上させる目的で、芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するエポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を付加反応させてなるエポキシ（メタ）アクリレートを使用するが、このエポキシ（メタ）アクリレートは粘度が高いことから、樹脂組成物を調合する際における取扱い性を改善したり、導電性充填剤などの他の成分を均一に分散させるために、（メタ）アクリレートやスチレン等のラジカル重合性を有する比較的低分子量の化合物を希釈剤として使用する。

前記成形金型への樹脂充填性や成形時の反りの問題を解決することを目的として、当初かかる希釈剤の種類や配合量により種々検討を重ねたが、いずれも成形品の特性を保持しつつ当該問題を改善するには至らなかった。

さらなる検討を進めた結果、芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単

位を有し、活性水素原子を有さない、500～10,000の数平均分子量を有する（メタ）アクリレートを使用することにより、前記樹脂成分と導電性充填剤との分離やボイドの発生を抑制しつつ、前記成形金型への樹脂組成物の充填性及成形時の反りの問題を解決することができ、なおかつ寸法精度、導電性、耐熱性、機械的強度、さらには特に耐加水分解性などの耐久性にも優れた成形品を得られることを見出すに及んで、本発明を完成するに到った。

すなわち、本発明は、導電性充填剤（A）と；芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するエポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を付加反応させてなるエポキシ（メタ）アクリレート（b-1）とポリイソシアネート（b-2）とを反応させて得られるウレタン変性エポキシ（メタ）アクリレート（B）と；芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を20～80重量%有し、活性水素原子を有さない、数平均分子量が500～10,000の（メタ）アクリレート（C）と；前記ウレタン変性エポキシ（メタ）アクリレート（B）及び前記（メタ）アクリレート（C）と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体（D）とを含有してなる導電性樹脂組成物を提供するものである。

また本発明は、（1）導電性充填剤（A）と、芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するエポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を付加反応させてなるエポキシ（メタ）アクリレート（b-1）と、ポリイソシアネート（b-2）と、芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を20～80重量%有し、活性水素原子を有さない、数平均分子量が500～10,000の（メタ）アクリレート（C）とエチレン性不飽和単量体（D）とを混練する第一工程と；（2）前記第一工程で得られた混練物を室温～80℃の温度の下で前記（メタ）アクリレート（b-1）と前記ポリイソシアネート（b-2）とを反応させ鎖伸長させる第二工程とを具備することを特徴とする導電性樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

また本発明は、前記導電性樹脂組成物を成形してなる燃料電池用セパレータを提供するものである。

なお本明細書において（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタアクリレートを意味し、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸及びメタクリル酸を意味

する。

以下、本発明に関して詳細に説明する。

本発明に使用する導電性充填剤（A）としては、特に限定されるものではないが、例えば炭素材料、金属、金属化合物、導電性ポリマー粉末等を挙げることができる。これらのうち耐久性の点で炭素材料が好ましい。

前記の炭素材料としては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、ガラス状カーボン、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛を化学処理して得られる膨張黒鉛などが挙げられる。これらの炭素材料のうち、少量で高度の導電性が達成できる点で、人造黒鉛、天然黒鉛及び膨張黒鉛が好ましい。またこれらの炭素材料の形状は、繊維状、粒子状、箔状、鱗片状、針状、球状、無定形の何れであってもよい。

前記のうち、繊維状の炭素材料としては、例えば、原料繊維の種類によりピッチ系、PAN系、レーヨン系の炭素繊維を挙げることができる。これらのうち、導電性を考慮すると2,000℃以上の高温で炭素化、黒鉛化工程を経て製造される炭素繊維が好ましい。炭素繊維の長さ及び形態に特に制限はないが、樹脂との混練性を考慮すれば、繊維長さが25mm以下のものが好ましい。この長さの炭素繊維としては、フィラメント、チョップドストランド、ミルドファイバー等が挙げられる。

また、前記の金属及び金属化合物としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、鉄、銅、ニッケル、銀、金、ステンレス、パラジウム、チタン及びこのホウ化物、ジルコニウムのホウ化物、ハフニウムのホウ化物などを挙げることができる。かかる金属及び金属化合物の形状は、粒子状、繊維状、箔状、無定形など何れであってもよい。

前記導電性充填剤は、その1種または2種以上を組み合わせる使用することができる。また、本発明の効果を損なわない限り、上記の導電性材料に不導電性材料を併用することができるし、導電性材料と不導電性材料とを複合した材料を使用することができる。

かかる導電性材料と不導電性材料との複合材料としては、例えば金属被覆ガラス繊維、金属被覆ガラスビーズ、金属被覆無機フィラーなどを挙げることができる。

る。

前記導電性充填剤 (A) の使用量は、本発明の導電性樹脂組成物の総量に対し 50 重量%以上であることが好ましく、更に好ましくは、60～90 重量%である。導電性充填剤 (A) がかかる範囲にあるならば、得られる導電性樹脂組成物の流動性も良好であり成形性に優れ、燃料電池等のセパレータに要求される、優れた導電性を達成できる。

本発明に使用するウレタン変性エポキシ (メタ) アクリレート (B) は、芳香族環式構造及び／又は脂肪族環式構造を有するエポキシ樹脂に (メタ) アクリル酸を開環付加反応させて得られるエポキシ (メタ) アクリレート (b-1) にポリイソシアネート (b-2) を反応させて得られるものである。

かかるエポキシ (メタ) アクリレート (b-1) は、分子内に開環付加反応に基づく水酸基を有し、末端に (メタ) アクリロイル基などの官能基を有するものである。

エポキシ (メタ) アクリレート (b-1) の数平均分子量は、500～10,000 であることが好ましく、500～5,000 が特に好ましい。500～10,000 の範囲であれば、強度、耐水性及び取り扱い性の点で良好である。

エポキシ (メタ) アクリレート (b-1) の水酸基価としては、100～300 であることが好ましく、120～230 であることが特に好ましい。水酸基価を 100～300 に調整することにより、前記ポリイソシアネート (b-2) との鎖伸長反応より成形に適した粘性が得られ、ボイド等の欠陥の少ない良質な成形品を得ることが可能となる。

エポキシ (メタ) アクリレート (b-1) の水酸基価を 100～300 に制御する方法としては、エポキシ当量の異なる 2 種以上のエポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸とを反応させる方法、望ましいエポキシ当量を有するエポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸とを反応させる方法が挙げられる。また、エポキシ (メタ) アクリレート (b-1) 中の水酸基と反応性を有するイソシアネート化合物を、開環付加反応後に添加して水酸基価を下げるという方法も挙げられる。

エポキシ (メタ) アクリレート (b-1) の原料として使用可能な芳香族環式構造及び／又は脂肪族環式構造を有するエポキシ樹脂としては、例えばビスフェ

ノールA型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂などの多核フェノール類のグリシジルエーテル類、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルなどのポリオール類のグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル類、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどのグリシジルアミン類、ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂、ビスクレゾールフルオレン型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は単独もしくは2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、特にノボラック型エポキシ樹脂を用いることが耐熱性及び耐水性の点で好ましい。さらにジシクロペンタジエン系ノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル系ノボラック型エポキシ樹脂が特に好ましい。

ジシクロペンタジエン系ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、ジシクロペンタジエンとフェノール類とを酸性触媒下で反応させ、生成物を有機溶剤中で活性白土と攪拌混合して得られる樹脂（特開平7-252349号公報参照）が挙げられる。またビフェニル系ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば4, 4'-ビフェニルジイルメチレン-フェノール樹脂のフェノール性水酸基をグリシジルエーテル化して得られる樹脂（特開2001-64340号公報参照）が挙げられる。

前記エポキシ樹脂は、分子中に芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を30～90重量%有するものが好ましく、特に好ましくは50～80重量%有するものである。かかる30～90重量%の範囲の芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有することにより、得られる導電性樹脂組成物を用いて吸水性が低く、高硬度で、高耐久性を有する成形品を得ることができる。

前記ウレタン変性エポキシ（メタ）アクリレート（B）の原料として使用可能なポリイソシアネート（b-2）としては、例えば1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネ

ート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等が挙げられる。また各種イソシアネート化合物をイソシアヌレート化せしめて得られるイソシアヌレート化合物も挙げられる。これらは単独もしくは2種以上を併せて用いられる。

ポリイソシアネート (b-2) の使用量としては、かかるポリイソシアネート (b-2) が有するイソシアネート基のモル数に対するエポキシ (メタ) アクリレート (b-1) が有する水酸基のモル数とのモル比 (水酸基のモル数/イソシアネート基のモル数) が $1.0 / (0.5 \sim 1.5)$ になる範囲が好ましく、 $1.0 / (0.8 \sim 1.2)$ の範囲であることがより好ましい。ポリイソシアネート (b-2) の使用量をかかえる範囲に制御することにより、得られる導電性樹脂組成物の成形性、成形品の物性等をコントロールすることができる。

前記エポキシ (メタ) アクリレート (b-1) とポリイソシアネート (b-2) とを付加反応させる方法としては、例えばニーダー等を用いて両成分を混合し反応させる方法が挙げられる。

本発明に使用するウレタン変性エポキシ (メタ) アクリレート (B) の数平均分子量は、5,000～100万の範囲であることが好ましく、特に好ましくは10,000～20万である。かかる範囲の数平均分子量を有することにより、良好な成形性が発現される。

本発明に使用する芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を20～80重量%有し、活性水素原子を有さない、数平均分子量が500～10,000の (メタ) アクリレート (C) としては、例えば芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するポリオールと (メタ) アクリル酸とを反応させて得られる (メタ) アクリレート、あるいは芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するポリイソシアネートと水酸基を有する (メタ) アクリレートと、必要によりさらにポリオールとを反応させて得られるウレタン (メタ) アクリレート等を使用することができる。

前記 (メタ) アクリレートの原料として使用することができる芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するポリオールとしては、例えば芳香族

環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどが挙げられ、それぞれ単独又は2種以上を併用することができる。

これらの中でも、得られる成形品の耐加水分解性及び機械的強度の観点から、ポリエーテルポリオールが好ましく、なかでも多核フェノール系化合物とアルキレンオキサイドなど下記に例示するような環状化合物とを触媒の存在下に反応させて得られる多核フェノール系化合物の環状化合物付加物がより好ましく、とりわけ多核フェノール系化合物のアルキレンオキサイド付加物が特に好ましい。さらに、多核フェノール系化合物のアルキレンオキサイド付加物のうち、ビスフェノール系化合物のアルキレンオキサイド付加物、フェノールノボラック系化合物のアルキレンオキサイド付加物であることがより好ましい。これらのアルキレンオキサイド付加物の付加モル数は、フェノール性水酸基1モルに対し、アルキレンオキサイドが平均3モル以下であることが好ましい。

前記環状化合物としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、オキセタン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル化合物、その他エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート化合物などが挙げられ、適宜選択して使用することができる。

前記多核フェノール系化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールE、ビスフェノールZ、テトラメチルビスフェノールA、ジアリルビスフェノールA、4-4'-オキシビスフェノール、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾールフルオレン、テルペンジフェノールなどのビスフェノール化合物、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、キシリレンノボラック、ビスフェノールAノボラック、トリフェニルメタンノボラック、ビフェニルノボラック、ジシクロペンタジエンフェノールノボラック、テルペンフェノールノボラックなどのノボラックが挙げられ、適宜選択して使用することができる。

前記(メタ)アクリレート(C)として使用可能な前記ウレタン(メタ)アクリレートの原料の一つである水酸基を含有する(メタ)アクリレートとしては、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)ア

クリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等を使用することができる。これらは単独使用もしくは2種以上を併用することができる。

また前記ウレタン(メタ)アクリレートの原料として使用する芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するポリイソシアネートは、前記のウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)の原料として使用するポリイソシアネート(b-2)として挙げたもののうち、芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するポリイソシアネートを用いることができる。

またこれらの芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するポリイソシアネート及び前記(メタ)アクリレートの原料として使用可能なものとして例示した芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するポリオールを、前記ポリイソシアネートが有するイソシアネート基が前記ポリオールが有する水酸基よりも過剰となる条件で反応させて得られた反応物と、前記水酸基を含有する(メタ)アクリレートとを反応させることによっても前記ウレタン(メタ)アクリレートを得ることができる。

本発明を構成する(メタ)アクリレート(C)は、エポキシ(メタ)アクリレート(b-1)とポリイソシアネート(b-2)とを反応させ鎖伸長させたウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)に可塑性を付与し、本発明の導電性樹脂組成物を構成する樹脂成分と導電性充填剤との分離やボイドの発生を抑制しつつ、成形金型への樹脂組成物の充填性を向上させ、成形品の反りを低減化させる効果を奏するものである。

本発明に使用する(メタ)アクリレート(C)は、活性水素原子を有さないものであるが、ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)に可塑性を付与することができる範囲で、例えば水酸基価が40以下の(メタ)アクリレートを併用することができる。

ここで、「活性水素原子を有さない」とは、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基等の活性水素原子を有する官能基を有さないことを意味する。

かかる(メタ)アクリレート(C)の数平均分子量は、ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)の粘度と可塑化効果とのバランスの点で500～1

0, 000であることが好ましく、500～5,000が特に好ましい。

本発明に使用する(メタ)アクリレート(C)は、前記のポリオールに由来する芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を20～80重量%有するものであり、好ましくは30～60重量%有するものである。

芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位をかかえる範囲含む(メタ)アクリレート(C)を用いることにより、吸水性が低く、高硬度で、高耐久性性能を発揮することができる。

本発明に使用する前記ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)及び前記(メタ)アクリレート(C)と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体(D)としては、前記エポキシ(メタ)アクリレート(B)等と共重合可能な単量体であれば、特に制限なく用いることができる。

かかるエチレン性不飽和単量体(D)は、前記ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)及び(メタ)アクリレート(C)以外の数平均分子量が500未満のものであり、前記ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)及び前記(メタ)アクリレート(C)の希釈剤として用いるものである。

このエチレン性不飽和単量体(D)を用いて、前記ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)及び(メタ)アクリレート(C)を希釈することにより、導電性樹脂組成物の取り扱い性を高め、また成形品の耐水性を向上させることができる。

エチレン性不飽和単量体(D)としては、例えば芳香族ビニル単量体、(メタ)アクリレート、ジアリルフタレートエステル、カルボン酸ビニルエステル、ビニルエーテル、マレイミド化合物等を挙げることができる。これらの中でも、低吸水性、高耐熱性を有することが要求される、燃料電池用セパレータを得るためには、芳香族ビニル単量体が好ましい。

かかる芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、*t*-ブチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、ペンタフルオロスチレン、ビニルピレン、ビニルチオフェン、ビニルカルバゾールなどが挙げられる。さらに耐水性及び耐熱性を向上させるためには、これらの芳香族ビニル単量体に、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルビフェニルなどのジビニル単量体を併用すること

が好ましい。また各種性能を改善する目的で、成形性、吸水性、耐熱性等を低下させない限度で、その他の単量体を併用することができる。

本発明に使用するウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)と(メタ)アクリレート(C)との配合割合は、該エポキシ(メタ)アクリレート(B)、(メタ)アクリレート(C)の種類により異なるが、重量比で $(B)/(C) = 95/5 \sim 50/50$ の範囲が好ましく、 $90/10 \sim 70/30$ の範囲が特に好ましい。(B)/(C)が上記範囲であれば、本発明の導電性樹脂組成物の成形性が適切となるとともに、機械的強度、耐熱性などの性能の高い硬化物、成形品が得られる。

また、本発明に使用するウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)、(メタ)アクリレート(C)及びエチレン性不飽和単量体(D)との配合割合は、成形材料の成形性、成形時の流れ特性及び耐水性のバランスの点で、重量比で $[(B) + (C)]/(D) = 80/20 \sim 50/50$ の範囲が好ましい。

より具体的には、本発明の導電性樹脂組成物においては、前記導電性充填剤(A)の含有量が50～90重量%であり、前記ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)の含有量が6～18重量%であり、前記(メタ)アクリレート(C)の含有量が2～8重量%であり、その他のエチレン性不飽和単量体(D)の含有量が2～25重量%であることが好ましい。

本発明の導電性樹脂組成物は、さらに必要に応じて低収縮化剤、ラジカル重合開始剤、重合禁止剤、内部離型剤、相溶化剤、その他の充填剤、着色剤などを含むことができる。

低収縮化剤としては、例えば熱可塑性樹脂が挙げられる。かかる熱可塑性樹脂としては、例えばポリスチレン、スチレンと(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体、スチレンー共役ジエンブロック共重合体、スチレンー水添共役ジエンブロック共重合体等のポリスチレン系樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸n-ブチルエステル等のスチレンを含まない(メタ)アクリル酸エステル系重合体、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリビニルカルバゾール等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂のうち、耐水性の点でポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂が好ましい。

また靱性、耐衝撃性等を改良するため、前記熱可塑性樹脂にゴム系樹脂を添加したものを用いることができる。ゴム系樹脂としては、アクリロニトリルブタンジエン系樹脂、架橋性ゴム微粒子などが挙げられる。

前記の熱可塑性樹脂は単独もしくは2種以上を併せて使用することができる。熱可塑性樹脂の使用量は、低収縮化効果の点で0.1～5重量%であることが好ましい。

前記導電性樹脂組成物には、ラジカル重合開始剤が添加されることが好ましい。かかるラジカル重合開始剤としては、例えば熱重合開始剤、紫外線重合開始剤、電子線重合開始剤等が挙げられる。ラジカル重合開始剤の使用量は、樹脂組成物100重量部に対して、好ましくは0.1～10重量部、特に好ましくは1～5重量部である。

熱重合開始剤としては、例えばジアシルパーオキシaid系、パーオキシエステル系、ハイドロパーオキシaid系、ケトンパーオキシaid系、アルキルパーエステル系、パーカーボネート系化合物等の有機過酸化物が挙げられ、これらのうち、成形条件に応じて好ましいものが適宜選択される。

紫外線重合開始剤としては、例えばアシルホスフィンオキシaid系、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、アセトフェノン系、チオキサントン系化合物等の光増感物質が挙げられる。これらは、成形条件に応じて好ましいものを適宜選択して使用することができる。また電子線重合開始剤としては、ハロゲン化アルキルベンゼン、ジサルファイド系化合物等が挙げられる。

また、前記ラジカル重合開始剤と併用して、硬化を促進するためラジカル重合促進剤、すなわち硬化促進剤を用いることができる。かかる硬化促進剤としては、例えばナフテン酸コバルトやオクテン酸コバルト等の金属塩類、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジ(ヒドロキシエチル)パラトルイジン、ジメチルアセトアセタミド等の3級アミン類等が挙げられ、必要により適宜選択して使用することができる。

重合禁止剤としては、従来公知の重合禁止剤を用いることができる。具体的には、ハイドロキノン、p-tert-ブチルカテコール、tert-ブチルハイドロキノン、トルハイドロキノン、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、ハイドロキノンモノメ

チルエーテル、フェノチアジン、ナフテン酸銅、塩化銅等が挙げられる。これらの重合禁止剤は、一種のみを用いても良く、また、二種以上を適時混合して用いても良い。

内部離型剤としては、例えば、カルナバロウなどのパラフィン系化合物、ステアリン酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛などの高級脂肪酸塩、あるいは脂肪酸エステル化合物、アルキルリン酸エステル、変性シリコンオイル、変性フッ素系化合物などが挙げられる。これらは、成形条件、各種用途に応じて好ましいものを適宜選択し、使用することができる。

前記の相溶化剤は、本発明の導電性樹脂組成物に前記のポリスチレン等の低収縮化剤を添加することによる経時的な分離を防止し、低収縮化剤を微分散させる効果を有するものである。相溶化剤としては、市販の各種添加剤や化合物を用いることができる。

導電性充填剤以外のその他の充填剤としては、無機系充填剤、粉末状の有機系充填剤を使用することができる。例えばガラス粉末、シリカ、炭化珪素等の無機系充填剤、ポリテトラフルオロエチレン粉末、メラミン樹脂粉末等の有機系充填剤が挙げられる。これらの充填剤を成形条件、各種用途に応じて適宜選択し、使用することができる。

着色剤としては、各種無機顔料、有機顔料等を使用することができる。例えば、チタンホワイト、カーボンブラック等無機顔料類やフタロシアニンブルー、キナクリドンレッド、ペリレン系等有機顔料類が挙げられる。

本発明の導電性樹脂組成物は、(1) 導電性充填剤(A)と、芳香族環式構造及び／又は脂肪族環式構造を有するエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を付加反応させてなるエポキシ(メタ)アクリレート(b-1)と、ポリイソシアネート(b-2)と、芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を20～80重量%有し、活性水素原子を有さない、数平均分子量が500～10,000の(メタ)アクリレート(C)と、エチレン性不飽和単量体(D)とを混練する第一工程、

(2) 前記第一工程で得られた混練物を室温～80℃の温度の下で前記(メタ)アクリレート(b-1)と前記ポリイソシアネート(b-2)とを常温で流動性を有さない状態となるまで反応させ鎖伸長させる第二工程を、順次実施すること

により得ることができる。

前記第一工程の混練は、前記の配合成分をニーダー、攪拌機、ミキサー等の混合装置により行うことができる。

混練の方法としては、例えば、まず前記芳香族環式構造及び／又は脂肪族環式構造を有するエポキシ（メタ）アクリレート（b-1）と芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を20～80重量%有し、活性水素原子を有さない、数平均分子量が500～10,000の（メタ）アクリレート（C）、及びエチレン性不飽和単量体（D）とを混合槽等で予備混合した後、前記ニーダー等へ供給する直前に、ポリイソシアネート（b-2）を添加し混合し、さらに予めニーダーに仕込んでおいた導電性充填剤（A）と攪拌しながら混練する方法が挙げられる。

かかる混練は、常圧下で行っても減圧下で行ってもよい。また混練する際の温度は、室温～60℃が好ましい。

また成形性や混合物の取り扱い性を向上させるために混練物をシート状、ブロック状又は粒子状にすることができる。

前記エポキシ（メタ）アクリレート（b-1）とポリイソシアネート（b-2）とは、前記混合装置から取り出せる限り、前記の混練によりある程度反応していてもよい。

本発明の導電性樹脂組成物は、前記混練を行った後、室温～80℃の加温雰囲気下でエポキシ（メタ）アクリレート（b-1）にポリイソシアネート（b-2）を常温で流動性を有さない状態となるまで反応させ鎖伸長させることにより得られるが、この反応に要する時間は、樹脂組成及び温度条件にもよるが、5～100時間程度である。

前記の第二工程が終了した後も、本発明の導電性樹脂組成物は、長期にわたり良好な成形性と取り扱い性を有する。これは、適度に伸長されたウレタン変性エポキシ（メタ）アクリレート（B）と分子量の制御された（メタ）アクリレート（C）との共存による効果である。

本発明の導電性樹脂組成物は、金型等を用いて、圧縮成形、射出成形等の成形法により成形を行うことにより成形品を得ることができる。この際の成形温度は、

100～200℃程度であることが好ましい。またラジカル重合開始剤を用いる場合は、ラジカル重合開始剤の最適温度帯に合わせるのが好ましい。また成形圧力としては、使用する金型、成形品の形状、用途に応じて最適な圧力に調整する。この場合の圧力は、一般的には、5～20MPa程度である。必要により、成形後さらに硬化を促進させたり、矯正したりする目的で、加熱雰囲気下で後硬化をさせることができる。

前記成形品の耐熱性は、例えば、JIS-K-7207（ISO-75のエッジワイズ法）に準拠した方法で熱変形温度測定することにより評価することができる。前記成形品が有する熱変形温度は、荷重181.3N/cm²の測定条件により求められた値で、150℃以上であることが望ましく、200℃以上であることが特に好ましい。特に燃料電池用セパレータとして用いる場合には、耐熱性が十分高い方が、装着後に熱変形したりする可能性が低いいため好ましい。

前記により得られた成形品は、各種の電気・電子部材、工業部材、燃料電池用セパレータ等の電池部材等に用いることができる。

本発明の導電性樹脂組成物は、公知の樹脂の通常の成形法により、切削等の加工をすることなく、ガス流路としての溝を精度よく成形できるので、特に燃料電池用セパレータに好ましく用いることができる。

本発明の燃料電池用のセパレータは、所望のセパレータ形状の金型等を用いて圧縮成形、トランスファー成形、射出成形等の成形法により成形を行うことにより簡便に得ることができる。この際の成形温度は適宜選択できるが、生産性を考慮すると、通常、140～190℃の範囲が好ましい。

本発明の燃料電池用セパレータは、発電時の作動温度が200℃以下である燃料電池に用いるのが好ましい。

本発明の燃料電池用セパレータは、ヒドラジン型、直接メタノール型、アルカリ型、固体高分子型、リン酸塩型等種々の形式の燃料電池のセパレータとして使用することができる。これらの中でも固体高分子型燃料電池に好適である。

実施例

以下、本発明を実施例と比較例により、一層具体的に説明する。以下において、

部および%は、特に断りのない限り、全て重量基準であるものとする。

本発明で用いた測定方法及び評価基準について以下に述べる。

[導電性樹脂組成物の取り扱い性の評価]

後記実施例および比較例で得られた導電性樹脂組成物を保管用の多層フィルムから取り出す時の、フィルムからの剥離性及び該樹脂組成物表面のべたつきの程度を目視により観察した。その結果を2段階に分類した。

不良：フィルムからの剥離性が悪く、樹脂組成物表面のべたつきが大きい。

良好：フィルムからの剥離性が良く、樹脂組成物表面のべたつきもない。

[導電性樹脂組成物の成形時の流れ性の評価]

後記実施例および比較例で得られた導電性樹脂組成物を50tのトランスファ一成形機を使用し、圧力150kgf/cm²（ゲージ圧）、ピストン速度1mm/秒、温度150℃で成形した。成形品の断面は、7×2mmであった。その時の硬化物のスパイラルフロー長を測定し、その結果を4段階に分類した。

1：0cm以上、20cm未満。

2：20cm以上、40cm未満。

3：40cm以上、80cm未満。

4：80cm以上。

良好な金型充填性と緻密で空隙のない成形品を得るためには、上記3の40cm以上、80cm未満であることが好ましい。上記1の20cm未満では充填性が不良であり、また上記4の80cm以上では緻密な成形品を得られない場合がある。

[成形品の外観評価]

後記実施例および比較例で得られた燃料電池用セパレータをそのまま試験片とし、この試験片について、充填性、反り、割れ、膨れ、内部状態の目視観察を行った。充填性については、端部まで均一に充填されている場合には、「良好」とし、未充填である場合、厚みが不均一である場合には「不良」とした。反り、割れ、膨れについては、試験片に全く発生が認められないものを「なし」とし、少しでも発生が認められるものを「あり」とした。内部状態については、試験片の断面

を目視観察し、緻密な状態のものを「良好」とし、空所が多く発生しているものを「ボイド多」とした。

[成形品の導電性の測定]

後記実施例および比較例で得られた平板状成形品を切り出し、幅1 cm、厚み3 mm、長さ10 cmの試験片を切り出し、この試験片について、JIS C-2525に従い、体積抵抗率を測定した。

[成形品の曲げ強さの測定]

後記実施例および比較例で得られた平板状成形品を指定サイズに切り出し、これを試験片とし、JIS K-6911に従い曲げ強さを測定した。なお測定温度は、25℃であった。

[成形品の熱変形温度の測定]

後記実施例および比較例で得られた平板状成形品を指定サイズに切り出し、これを試験片とし、JIS K-7207のA法に従い熱変形温度を測定した。その時の荷重条件は、181.3 N/cm²である。

[成形品の耐熱水性の評価]

後記実施例および比較例で得られた平板状成形品を指定サイズに切り出し、これを試験片とし、硫酸によりpH1の酸性に調整した、95℃の熱水中で4000時間浸漬した後に、JIS K-6911に従い、曲げ強さを測定した。浸漬する前の強度に対する保持率(%)を算出し、三段階で評価した。なお測定時の雰囲気は、25℃である。

1: 0%以上、50%未満。

2: 50%以上、80%未満

3: 80%以上、110%以下

《合成例1》 (エポキシメタクリレートB-1の調製)

窒素および空気導入管を設けた2 Lの4つ口フラスコに、エピクロン860[ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量245、大日本インキ化学工業(株)製]を490 g、メタクリル酸170 g、ヒドロキノン0.3 gを仕込み、窒素と空気とを1対1で混合したガス流通下で、90℃まで昇温した。ここに2-

メチルイミダゾール1.0 gを入れ、110℃に昇温して8時間反応させると、酸価が5以下になったので、反応を終了した。80℃付近まで冷却した後、反応容器より取り出し、エポキシメタクリレートを得た。以下これをエポキシメタクリレートB-1という。このエポキシメタクリレートB-1の水酸基価は、166であり、芳香族環式構造単位は39%であった。

《合成例2》 (エポキシメタクリレートB-2の調製)

窒素および空気導入管を設けた2Lの4つ口フラスコに、エピクロンHP-7200 [ジシクロペンタジエンフェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量260、大日本インキ化学工業(株)製] を520 g、メタクリル酸168 g、ハイドロキノン0.3 gを仕込み、窒素と空気とを1対1で混合したガス流通下で、90℃まで昇温した。ここに2-メチルイミダゾール1.0 gを入れ、110℃に昇温して10時間反応させると、酸価が6以下になったので、反応を終了した。80℃付近まで冷却した後、反応容器より取り出し、エポキシメタクリレートを得た。以下これをエポキシメタクリレートB-2という。このエポキシメタクリレートB-2の水酸基価は、160であり、芳香族環式構造単位は55%であった。

《合成例3》 (エポキシメタクリレートB-3の調製)

窒素および空気導入管を設けた2Lの4つ口フラスコに、NC-3000 [ビスフェニル基含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量274、日本化薬製] を548 g、メタクリル酸168 g、ハイドロキノン0.3 gを仕込み、窒素と空気とを1対1で混合したガス流通下で、90℃まで昇温した。ここに2-メチルイミダゾール1.0 gを入れ、110℃に昇温して9時間反応させると、酸価が6以下になったので、反応を終了した。80℃付近まで冷却した後、反応容器より取り出し、エポキシメタクリレートを得た。以下これをエポキシメタクリレートB-3という。このエポキシメタクリレートB-3の水酸基価は、153であり、芳香族環式構造単位は51%であった。

《合成例4》 (ウレタンメタクリレートC-1の調製)

合成例1と同様のフラスコに、BAP-2 [ビスフェノールAのプロピレンレノキサイド2モル付加物、水酸基当量180、日本乳化剤製] 360 g、イソ

ホロンジイソシアネート 444 g を仕込み、窒素と空気とを 1 対 1 で混合したガス流通下で、80℃で4時間反応させた。ここに、60℃で2-ヒドロキシエチルメタクリレート 270 g、ヒドロキノン 0.15 g、オクチル酸錫 0.11 g を入れ 90℃に昇温して6時間反応させた。このようにしてウレタンメタクリレートを得た。以下これをメタクリレート C-1 という。このメタクリレート C-1 の水酸基価は 4 であり、数平均分子量は 910 であった。さらに分子中の芳香族環式構造単位は 30% であった。

上記合成例 1 から合成例 4 で得られた樹脂以外で、後記実施例比較例で使用した成分を以下に挙げる。

K-100 [合成グラファイト、平均粒子径が 300 μ m、Applied Carbon Technology 社製]：以下これを充填剤 A-1 という。

ビスフェノール A のプロピレンオキシド 2 モル付加物のメタクリレート (日本乳化剤製)：以下これをメタクリレート C-2 とする。このメタクリレート C-2 の水酸基価は 8 であり、数平均分子量は 510 であった。また分子中の芳香族環式構造単位は 31% であった。

DVB-96 [ジビニルベンゼン、純度：96%、新日鐵化学製]：以下これを単量体 D-1 という。

ISONATE 143LJ [ジフェニルメタンジイソシアネートの変性液状化合物、NCO 29%、ダウポリウレタン日本製]：以下これをポリイソシアネート E-1 とする。

ディックスチレン CR-2500 [ポリスチレン樹脂、分子量 20 万、大日本インキ化学工業 (株) 製]：以下これを低収縮化剤-1 という。

BIC-75 [有機過酸化物、10 時間半減期が 97℃、化薬アクト製]：以下これを開始剤-1 という。

p-ベンゾキノン (イーストマンケミカル製)：以下これを禁止剤-1 という。

カルナバロウ (加藤洋行製)：以下これを離型剤-1 という。

RS-900 [ポリスチレンとポリエチレンオキシドとのグラフト共重合体を含有、大日本インキ化学工業 (株) 製]：以下これを相溶化剤-1 という。

《実施例 1 ～ 5》 導電性樹脂組成物及び成形品の調製

合成例 1 ～ 4 で調製したエポキシメタクリレート B-1、B-2、及び B-3、メタクリレート C-1 と、C-2 及び上記の配合成分とを用いて、表-1 に示す配合割合で室温下でニーダーを使用して混合し導電性樹脂組成物を調製した。その後、得られた導電性樹脂組成物をスチレン不透過性の多層フィルムで厳重に包装した。この導電性樹脂組成物を、30℃にて2日間反応させた後、室温にて静置し保管した。調製してから3日経過した後に、この導電性樹脂組成物を前記多層フィルムから取り出す際、樹脂組成物の取り扱い性を評価した。また、樹脂組成物を調製してから3日経過後、及び15日経過後に成形時の流れ性の評価も行った。

また、調製して3日後に多層フィルムから取り出した樹脂組成物を燃料電池用セパレータ形状金型および平板金型に均一に充填し、圧縮成形機で、圧力140 kgf/cm² (ゲージ圧力)、上型150℃、下型145℃、成形時間10分の条件で成形し、サイズが幅13 cm、長さ20 cm、厚み3 mmである燃料電池用セパレータ及び平板状成形品を製造した。

燃料電池用セパレータについては、外観の評価を行い、平板状成形品については、導電性及び曲げ強さ、熱変形温度、耐熱水性の評価を行った。得られた評価結果を表-3に示す。

《比較例 1 ～ 3》

実施例 1 ～ 3 において使用したウレタンメタクリレート及びメタクリレートを全く用いない以外、実施例 1 ～ 3 と同様にして導電性樹脂組成物及び成形品を得た。この場合、樹脂組成物中の導電性充填剤の添加量を同じにするために、樹脂成分全体の配合量を調整した。その配合を表-2に示す。この評価結果を表-4に示す。

《比較例 4》

比較例 2 においてポリイソシアネートを全く用いずに導電性樹脂組成物を調製する以外、比較例 2 と同様にして導電性樹脂組成物及び成形品を得た。この場合、樹脂組成物中の導電性充填剤の添加量を同じにするために、樹脂成分全体の配合量

を調整した。その配合を表-2に示す。この評価結果を表-4に示す。

表-1

項 目		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
混 合 比 (%)	エポキシメタクリレート(B)						
	B-1	80			70		30
	B-2		75				
	B-3			75		70	50
	ウレタンメタクリレート(C)						
	C-1	20	25	25	30	30	
配 合 (部)	メタクリレート(C)						20
	C-2						
	充填剤 A-1	70	70	70	70	75	80
	(B)+(C)	15.0	15.2	15.3	15.2	12.8	10.0
	単量体D-1	3.3	3.4	3.4	3.2	2.9	2.3
	スチレンモノマー	6.6	6.7	6.7	6.0	5.0	4.1
	ポリイソシアネートE-1	5.1	4.7	4.6	4.6	3.8	3.1
	低収縮化剤-1	0	0	0	1.0	0.5	0.5
	開始剤-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	禁止剤-1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	離型剤-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	相溶化剤-1	0	0	0	0.1	0.1	0.1
OH/NCO比*		1.0/1.0	1.0/1.0	1.0/1.0	1.0/1.0	1.0/1.05	1.0/0.94

*; エポキシメタクリレート (B)、ウレタンメタクリレート (C) 及びメタクリレート (C) が有する水酸基のモル数とポリイソシアネートE-1が有するイソシアネート基のモル数との比 (水酸基のモル数/イソシアネート基のモル数) を表す。

表-2

項 目		比 較 例			
		1	2	3	4
混 合 比 (%)	エポキシマクリレート(B)	100	100	100	100
	B-1				
	B-2				
	B-3				
	ウレタンマクリレート(C)				
	C-1				
配 合 (部)	マクリレート(C)				
	C-2				
	充填剤 A-1	70	70	70	70
	(B)	14.7	15.0	15.1	18.0
	単量体 D-1	3.3	3.3	3.4	4.0
	スチレンモノマー	6.5	6.6	6.7	8.0
	ポリイソシアネートE-1	5.5	5.1	4.8	0
	低収縮化剤-1	0	0	0	0
	開始剤-1	0.2	0.2	0.2	0.2
	禁止剤-1	0.01	0.01	0.01	0.01
	離型剤-1	0.5	0.5	0.5	0.5
	相溶化剤-1	0	0	0	0
OH/NCO比**		1.0/0.89	1.0/0.83	1.0/0.8	1.0/ 0

** ; 表-1 の*と同様のものを表す。

表-3

項 目	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
取り扱い性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
成形時の流れ性						
製造 3日後	3	3	3	3	3	3
製造15日後	3	3	3	3	3	3
成形品外観						
充填性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
反 り	なし	なし	なし	なし	なし	なし
割 れ	なし	なし	なし	なし	なし	なし
内部状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好
導電性						
体積抵抗率 ($m\Omega \cdot cm$)	10	12	11	9	6	4
曲げ強さ (MPa)	41	38	39	43	40	41
熱変形温度 ($^{\circ}C$)	217	276	293	210	282	285
耐熱水性	3	3	3	3	3	3

表-4

項 目	比 較 例			
	1	2	3	4
取り扱い性	良好	良好	良好	不良
成形時の流れ性				
製造 3日後	2	1	1	4
製造15日後	1	1	1	4
成形品外観				
充填性	不良	不良	不良	良好
反 り	あり	あり	あり	なし
割 れ	なし	あり	あり	なし
内部状態	良好	良好	良好	ボイド多
導電性				
体積抵抗率 ($m\Omega \cdot cm$)	26	31	29	12
曲げ強さ (MPa)	31	28	32	22
熱変形温度 ($^{\circ}C$)	235	286	300	181
耐熱水性	2	2	2	1

表-3 および表-4 に記載の結果から明らかなように、実施例1～6は、成形

性が良好で、高品質な成形品が得られ、燃料電池用セパレータ材として好適な材料が提供可能である。一方、表－４に記載の結果から明らかなように、比較例１～４は、成形性が不良で、得られた成形品は大きな欠陥を有しており、実用性が低いものであった。

産業上の利用の可能性

本発明の導電性樹脂組成物は、取り扱い性に優れるものであり、成形時における樹脂成分と導電性充填剤との分離やボイド、反りの発生といった成形性に関する問題もなく、かつ成形金型への充填性に優れ、寸法精度に優れた成形品を提供可能である。

また、本発明の導電性樹脂組成物を硬化させて得られる成形品は、導電性、耐熱性、機械的強度、さらには特に耐加水分解性などの耐久性に優れたものである。それ故、本発明の導電性樹脂組成物を硬化させて得られる成形品は、過酷な環境下で使用される燃料電池用セパレータとしても極めて有用である。本発明の導電性樹脂組成物を用いれば、前記優れた特性を有する燃料電池用セパレータを簡易な工程で経済的、且つ安定的に生産することができる。

更に、本発明の燃料電池セパレータを用いることにより、高性能、高耐久性を有する燃料電池を提供することが可能となる。

請求の範囲

1. 導電性充填剤 (A) と、

芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するエポキシ樹脂に (メタ) アクリル酸を付加反応させてなるエポキシ (メタ) アクリレート (b-1) とポリイソシアネート (b-2) とを反応させて得られるウレタン変性エポキシ (メタ) アクリレート (B) と、

芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を20～80重量%有し、活性水素原子を有さない、数平均分子量が500～10,000の (メタ) アクリレート (C) と、

前記ウレタン変性エポキシ (メタ) アクリレート (B) 及び前記 (メタ) アクリレート (C) と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体 (D) とを含有してなる、導電性樹脂組成物。

2. 前記エポキシ樹脂が、芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を30～90重量%有するものである請求項1記載の導電性樹脂組成物。

3. 前記エポキシ樹脂が、ノボラック型エポキシ樹脂である、請求項1記載の導電性樹脂組成物。

4. 前記 (メタ) アクリレート (C) が、芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するポリイソシアネート及び芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するポリエーテルポリオールを、前記ポリイソシアネートが有するイソシアネート基が前記ポリオールが有する水酸基よりも過剰となる条件で反応させて得られる反応物と、水酸基を含有する (メタ) アクリレートとを反応させて得られるものである請求項1記載の導電性樹脂組成物。

5. 前記芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するポリエーテルポリオールが、多核フェノール系化合物のアルキレンオキサイド付加物である、請求項4記載の導電性樹脂組成物。

6. 前記(メタ)アクリレート(C)が、芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するポリエーテルポリオールと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるものである請求項1記載の導電性樹脂組成物。

7. 前記芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するポリエーテルポリオールが、多核フェノール系化合物のアルキレンオキサイド付加物である、請求項4記載の導電性樹脂組成物。

8. 前記ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)と前記(メタ)アクリレート(C)との重量割合が、95/5～50/50である、請求項1記載の導電性樹脂組成物。

9. 前記導電性充填剤(A)の含有量が、50～90重量%である、請求項1記載の導電性樹脂組成物。

10. 前記導電性充填剤(A)の含有量が50～90重量%であり、前記ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(B)の含有量が6～18重量%であり、前記(メタ)アクリレート(C)の含有量が2～8重量%であり、その他のエチレン性不飽和単量体(D)の含有量が2～25重量%である請求項1記載の導電性樹脂組成物。

11. 前記エチレン性不飽和単量体(D)が芳香族ビニル単量体である、請求項1記載の導電性樹脂組成物。

12. (1) 導電性充填剤(A)と、芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を有するエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を付加反応させてなるエポキシ(メタ)アクリレート(b-1)と、ポリイソシアネート(b-2)と、芳香族環式構造単位及び／又は脂肪族環式構造単位を20～80重量%有し、活性水

素原子を有さない、数平均分子量が500～10,000の(メタ)アクリレート(C)とエチレン性不飽和単量体(D)とを混練する第一工程と、

(2) 前記第一工程で得られた混練物を室温～80℃の温度の下で前記(メタ)アクリレート(b-1)と前記ポリイソシアネート(b-2)とを反応させ鎖伸長させる第二工程とを具備することを特徴とする導電性樹脂組成物の製造方法。

13. 請求項1～10のいずれかに記載の導電性樹脂組成物を成形してなる燃料電池用セパレータ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F299/06, H01B1/20, H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08, H01B1/20, H01M8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-164063 A (Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), 07 June, 2002 (07.06.02), Full text & EP 1189297 A2 & CA 2357247 A1 & US 2002-55030 A1	1-13
A	JP 2001-151833 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 05 June, 2001 (05.06.01), Full text & WO 02/22699 A1 & AU 4110401 A & US 2002-86198 A1	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 May, 2004 (28.05.04)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002843

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-60639 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 26 February, 2002 (26.02.02), Full text & EP 1226588 A & WO 01/95344 A1 & AU 6072201 A & CN 1366679 T & US 2003-13798 A1	1-13
A	US 6251308 B1 (Kurt I. Butler), 26 June, 2001 (26.06.01), Full text & WO 00/57506 A1 & WO 01/96085 A2 & EP 1171925 A & EP 1292439 A & US 2001-49046 A1 & IL 144968 D & US 2002-5508 A1 & CA 2367350 A & US 2003-42468 A1 & AU 4012400 A & AU 6695301 A & AU 761468 B & NO 20014527 A & BR 0009105 A & JP 2003-524862 A & CN 1344429 T & CZ 020013124 A	1-13
A	JP 2003-22816 A (General Motors Corp.), 24 January, 2003 (24.01.03), Full text & US 2002-182473 A1 & DE 10224185 A	1-13
A	JP 2001-520245 A (Cytec Technology Corp.), 30 October, 2001 (30.10.01), Full text & WO 99/19389 A1 & EP 1023374 A & AU 1087599 A & AU 757196 B & CA 2306144 A & NO 20001925 A & CN 1282349 T & BR 9814819 A	1-13
A	JP 59-71322 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 23 April, 1984 (23.04.84), Full text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷: C08F299/06, H01B1/20, H01M8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷: C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08
H01B1/20, H01M8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-164063 A (三井武田ケミカル株式会社) 2002. 06. 07, 全文 &EP 1189297 A2 &CA 2357247 A1 &US 2002-55030 A1	1-13
A	JP 2001-151833 A (昭和電工株式会社) 2001. 06. 05, 全文 &WO 02/22699 A1 &AU 4110401 A &US 2002-86198 A1	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口説による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 05. 2004

国際調査報告の発送日

15. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 寺 務

4 J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-60639 A (昭和電工株式会社) 2002. 02. 26, 全文 &EP 1226588 A &WO 01/95344 A1 &AU 6072201 A &CN 1366679 T &US 2003-13798 A1	1-13
A	US 6251308 B1 (Kurt I. Butler) 2001. 06. 26, 全文 &WO 00/57506 A1&WO 01/96085 A2 &EP 1171925 A &EP 1292439 A &US 2001-49046 A1&IL 144968 D &US 2002-5508 A1&CA 2367350 A &US 2003-42468 A1&AU 4012400 A &AU 6695301 A &AU 761468 B &NO 20014527 A &BR 0009105 A &JP 2003-524862 A&CN 1344429 T &CZ 020013124 A	1-13
A	JP 2003-22816 A (ゼネラル・モーターズ・コーポ レーション), 2003. 01. 24, 全文 &US 2002-182473 A1 &DE 10224185 A	1-13
A	JP 2001-520245 A (サイテック・テクノロジー・ コーポレーション), 2001. 10. 30, 全文 &WO 99/19389 A1&EP 1023374 A &AU 1087599 A &AU 757196 B &CA 2306144 A &NO 20001925 A &CN 1282349 T &BR 9814819 A	1-13
A	JP 59-71322 A (三井東圧化学株式会社) 1984. 04. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-13